

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-030742
 (43)Date of publication of application : 28.01.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40
 H01M 2/16
 H01M 4/02

(21)Application number : 10-195900 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
 (22)Date of filing : 10.07.1998 (72)Inventor : NAMIKATA TAKASHI
 YOKOYAMA CHOMEI

(54) LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase electrode utilization efficiency, etc., and decrease the rate of short-circuiting, by making up a separator out of a gel electrolyte containing a cross-linked polyvinyliden fluoride, etc., and causing the lengths of confronting sides of the separator, negative-electrode and positive-electrode active material layers, etc., to be expressed by specific relationships.

SOLUTION: The lengths of confronting sides of a separator, a negative-electrode active material layer, a positive-electrode active material layer, and positive and negative electrode collectors, are expressed by expression I (where, W means two sides confronting each other, W_m is the length of the positive and negative electrode collectors, W_s is the length of the separator, W_c is the length of the negative-electrode active material layer, and W_a is the length of the positive-electrode active material layer), and expression II (where, L means two sides confronting each other and normal to the W, L_m is the length of the positive and negative electrode collectors, L_s is the length of the separator, L_a is the length of the positive-electrode active material layer, and L_c is the length of the negative-electrode active material layer. The lengths of the positive and negative electrode collectors equal to each other.). The separator is made up of a gel electrolyte including a cross-linked polyvinyliden fluoride and/or a vinyliden fluoride copolymer, and their mixture.

$$W_m \geq W_s \geq W_c \geq W_a$$

I

$$L_m = L_s = L_a = L_c$$

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-30742

(P2000-30742A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 4
2/16		2/16	B 5 H 0 2 1
4/02		4/02	P 5 H 0 2 9
			B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-195900
 (22) 出願日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 000000033
 旭化成工業株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 (72) 発明者 南方 尚
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
 株式会社内
 (72) 発明者 横山 朝明
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池要素

(57) 【要約】

【課題】 電極の利用効率およびパッキング効率が
 高く、しかも短絡率が低いリチウムイオン二次電池および
 これらの製造方法の提供。

【解決手段】 架橋したポリフッ化ビニリデンまたは、
 フッ化ビニリデン共重合体を含む電解質をセバレータと
 して電極シートと積層一体化し、その後電極表面に形成
 した絶縁層部分で切断した電池要素を積層してなるリチ
 ウムイオン二次電池。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セパレータの両面に集電体と活物質層からなる正極および負極が一体化された構造の矩形のリチウムイオン二次電池要素において、該セパレータが架橋されたポリ弗化ビニリデンおよび／または弗化ビニリデン共重合体を含むゲル電解質からなり、リチウムイオン二次電池要素におけるセパレータ、負極活物質層、正極活物質層、正負極集電体の対向する辺の長さが下記式

(1) 式(2)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池要素。

$$W_m \geq W_s \geq W_c \geq W_a \quad (1)$$

(ただし、 W とは対向する二辺で W_m を正負極の集電体の長さ、セパレータ長さを W_s 、負極活物質層長さを W_c 、正極活物質層長さを W_a とする。正負極の集電体の長さは一致していなくても構わず、活物質層は集電体の端から積層されている)

$$L_m = L_s = L_a = L_c \quad (2)$$

(ただし、 L は W と直角方向の対向する二辺で、 L_m は正負極の集電体の長さ、 L_s はセパレータの長さ、 L_a は正極活物質層の長さ、 L_c は負極活物質層の長さを表す。正負極の集電体の長さは一致している)

【請求項2】 上記式(1)が下記式(3)に示す関係にあることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池要素。

$$W_m > W_s \geq W_c \geq W_a \quad (3)$$

【請求項3】 正極および／または負極表面上に少なくとも W の二辺と、 L のはみ出し部のない側の一辺に沿って帯状の絶縁層(絶縁領域)が存在することを特徴とする請求項2記載のリチウムイオン二次電池要素。

【請求項4】 請求項2または3のリチウムイオン二次電池要素の活物質層からはみ出した集電体部分が正極と負極において互いに逆方向にはみ出しており、リチウムイオン二次電池要素が正極負極のはみだした集電体部分が各々同一方向に位置するように積層されており、同極の集電体どうしをまとめて導電接続されているリチウムイオン二次電池要素集合体。

【請求項5】 幅方向の一端に活物質層を有しない長尺状の正極および負極を、正極活物質層と負極活物質層が対向するようにセパレータの両面に配置して加熱融着し、次いで、正極または負極の表面の活物質層を有する一辺に沿って帯状に絶縁層(絶縁領域)を形成し、更に幅方向に一定間隔で帯状の絶縁層(絶縁領域)を形成し、幅方向に一定間隔で形成された絶縁層で切断することを特徴とする請求項3記載のリチウムイオン二次電池要素の製造方法。

【請求項6】 セパレータの下記に示した圧縮破断強度が0.4 kgf以上であることを特徴とする請求項5記載の製造方法。

圧縮破断強度：セパレータを固体の平滑面上に置き、該セパレータに対して垂直上部から5 mm/sの速度で、

8 mm×0.2 mmの細長い押しつけ面を有する押しつけヘッドを押しつけることにより破断が生じた瞬間の荷重。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池要素および電池要素集合体とそれらの製造方法、ならびにこれを用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、パソコン、携帯電話、ビデオカメラなど種々の携帯機器に用いる電源として高エネルギー密度電池が開発されている。この電池として繰り返し充放電使用可能なリチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などが利用されている。中でもリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が大きいことが特徴であり、電池の小型軽量化が可能であるため活発な開発が進められている。従来のリチウムイオン二次電池は電極間のイオン移動媒体として電解液が用いられ、通常はシート状の電極と多孔質セパレータの積層体が電解液に浸漬された構造を有している。この構造では電極とセパレータは一体化していないため、加工工程でセパレータがずれて正極と負極が接触することによる短絡、そして電池形成後も外部からの振動、外力等によるずれから生じる短絡の問題があった。

【0003】また、電極が電解液中に浸漬した状態となっているため、正極と負極の電極が対向しているシート面以外のエッジ面の部分(切断面部分)にも常に電解液が存在する状態となり、エッジ面からのイオン移動により析出しやすくなった金属リチウムによる安全性に問題があった。そのため従来は必ず負極活物質の幅を正極活物質の幅より大きくとり、エッジ面へ回り込むイオン移動を抑制して金属リチウムの析出を抑制する必要があった。また、電解液の漏れを防ぐため電池パッケージに厚い金属材料が用いられていることもコンパクト化、軽量化の障害となっている。

【0004】一方、電極／セパレータ／電極の積層体の構造は、捲回構造や折り曲げ構造(米国特許5478668号、日本特許公開平2-168560号、同特許公開平5-121099号、)が提案されている。ところが、これらの構造では、電極／セパレータ／電極を積層した後、捲回構造や折り曲げ構造を作製する際、折り曲げ部でセパレータや電極が変形を受けやすく、電極間短絡に至ることもあり問題であった。また、折り曲げ部分の積層体で厚くなりやすく、電池としてかさばった構造となりやすかった。この問題を解決するため、九十九折りに折畳み込んだ正極／セパレータ／負極積層構造が提案されている(特許公開平成5年101830号公報、同公開平成8年64225号公報、同公開平成9年7610号公報)。ところが、セパレータと電極とを積層したのみで一体化していなかったため、積層体の電極間の

(3)

イオン輸送のコンタクトを保持するために、完全密閉した外装体や外部応力を印加する必要があった。このため、金属缶に封入された折畳み電極構造の電池も提案されている（特許公開平成5年283107号公報）が十分な効果を得られていない。

【0005】上記問題を解決するための新規な構造として、固体電解質をイオン移動媒体とする電池が開発されている。従来の電解液をイオン移動媒体とする電池に比べ、電極とセパレータとして用いる固体電解質を所定の形状に加工した後重ねることが可能であるため実質的に液漏れがなく、電池の信頼性、安全性が高められる。また、積層体形成の容易さ、電池形態の自由度が高いことによる量産性、電池の薄型化、パッケージの簡略化、軽量化が期待される。しかしながら、セパレータを介した電極活物質の重ね合わせが困難で、しかも正極／セパレータ／負極を一単位として複数単位を積層する際にもずれが生じることにより電極の利用効率の低下、短絡等が問題となっている。そのため、正極／セパレータ／負極の一単位を一体化する方法も検討されているが、セパレータに用いられているポリエチレン、ポリプロピレンなどポリオレフィン多孔膜は、一体化のために用いる熱融着工程において空孔部分が加熱や応力によって閉塞し、イオン輸送不能となること等の問題が生じており十分な性能が発現されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池の電極利用効率、パッキング効率を高めるとともに短絡率を下げる、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電池積層体構造の研究を進め本発明のリチウムイオン二次電池要素、電池要素集合体およびそれらの製法、ならびにこれらを用いたリチウムイオン二次電池とその製法を得た。

即ち、本発明は

1、セパレータの両面に集電体と活物質層からなる正極および負極が一体化された構造の矩形のリチウムイオン二次電池要素において、該セパレータが架橋されたポリ弗化ビニリデンおよび／または弗化ビニリデン共重合体を含むゲル電解質からなり、リチウムイオン二次電池要素におけるセパレータ、負極活物質層、正極活物質層、正負極集電体の対向する辺の長さが下記式（1）式

（2）で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池要素。

$$W_m \geq W_s \geq W_c \geq W_a \quad (1)$$

（ただし、Wとは対向する二辺でW_mを正負極の集電体の長さ、セパレータ長さをW_s、負極活物質層長さをW_c、正極活物質層長さをW_aとする。正負極の集電体の長さは一致していなくても構わず、活物質層は集電体の端から積層されている）

$$L_m = L_s = L_a = L_c \quad (2)$$

（ただし、LはWと直角方向の対向する二辺で、L_mは正負極の集電体の長さ、L_sはセパレータの長さ、L_aは正極活物質層の長さ、L_cは負極活物質層の長さを表す。正負極の集電体の長さは一致している）

【0008】2、上記式（1）が下記式（3）に示す関係にあることを特徴とする1記載のリチウムイオン二次電池要素。

$$W_m > W_s \geq W_c \geq W_a \quad (3)$$

3、正極および／または負極表面上に少なくともWの二辺と、Lのはみ出し部のない側の一辺に沿って帯状の絶縁層（絶縁領域）が存在することを特徴とする2記載のリチウムイオン二次電池要素。

4、2または3のリチウムイオン二次電池要素の活物質層からはみ出した集電体部分が正極と負極において互いに逆方向にはみ出しており、リチウムイオン二次電池要素が正極負極のはみだした集電体部分が各々同一方向に位置するように積層されており、同極の集電体どうしをまとめて導電接続されているリチウムイオン二次電池要素集合体。

【0009】5、幅方向の一端に活物質層を有しない長尺状の正極および負極を、正極活物質層と負極活物質層が対向するようにセパレータの両面に配置して加熱融着し、次いで、正極または負極の表面の活物質層を有する一辺に沿って帯状に絶縁層（絶縁領域）を形成し、更に幅方向に一定間隔で帯状の絶縁層（絶縁領域）を形成し、幅方向に一定間隔で形成された絶縁層で切断することを特徴とする3記載のリチウムイオン二次電池要素の製造方法。

6、セパレータの下記に示した圧縮破断強度が0.4 kgf以上であることを特徴とする5記載の製造方法に関する。

圧縮破断強度：セパレータを固体の平滑面上に置き、該セパレータに対して垂直上部から5 mm/sの速度で、8 mm×0.2 mmの細長い押しつけ面を有する押しつけヘッドを押しつけることにより破断が生じた瞬間の荷重。以下本発明のリチウムイオン二次電池要素、リチウムイオン二次電池要素集合体及びその製造方法、リチウムイオン二次電池について説明する。

【0010】本発明の矩形なりチウムイオン二次電池要素は前記式（1）（2）により規定される。式（1）は矩形な一体化された正極負極活物質層、集電体、セパレータで対向する一組の辺Wの長さにおいて正極、負極の電極活物質層の長さよりセパレータ、集電体の長さが同等以上であることを表し、式（2）は正極、負極の電極活物質層、セパレータ、集電体の長さが全て同じであることを表している。この構造ではセパレータが常に活物質層以上の大きさであるため正極、負極間の短絡を抑制する効果を有し、正極活物質層に対向する部分に必ず負極活物質層が存在するため充放電の繰り返しにおける放電

(4)

容量低下抑制にも高い効果を示す。しかも本発明は、セパレータがイオン移動媒体を含むためセパレータに接する電極の部分のみでのイオン移動となり、電極面のイオンのフラックスが均一で負極活物質層のエッジ面部分（切断面部分）の金属リチウムの析出が抑制され、安全性が向上する。さらに、電池要素が規格化されているため電池要素を積層する際コンパクト化が達成できる。加えて、リチウムイオン二次電池要素を作製する工程で、長尺状の正極／セパレータ／負極をに積層一体化した後、電池要素を切断加工して切り出すことが可能となり、生産性も向上させることができる。

【0011】次に本発明における電極、セパレータの構成について説明する。本発明で、電極は集電体とその上に均一に形成された活物質層とからなり、活物質層は集電体上に片面存在してあっても両面に存在していても構わない。正極に用いる活物質は、リチウムイオンの電気化学的なドーピング、脱ドーピングが可能な電気化学的な電位の高い物質であり、例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト：ニッケル酸リチウム、リチウムバナジウム複合酸化物、ニオブ酸リチウム、などの遷移金属リチウム複合酸化物、リチウムチタン硫化物、リチウムモリブデン硫化物、リチウムセレン化ニオブなどの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン化合物、ポリアセチレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物、およびこれらの混合物を挙げることができる。そして、正極の集電体として、金属アルミニウム、金属アルミニウム／ポリマー積層体、ステンレス、カーボン、チタンなどを用いることができるが、金属アルミニウムが加工性、量産性に好ましい。また、負極の活物質として、上記正極に対して電気化学的に低い電位を有するリチウムイオンの電気化学的なドーピング、脱ドーピング可能な材料を用いる。

【0012】この例として、グラファイト、コークス、不定形炭素などの炭素系材料、すず系複合酸化物、シリカ系複合酸化物などの複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、リチウム窒化マンガン、リチウム窒化鉄、リチウム窒化ニッケル、リチウム窒化銅、リチウム窒化アルミニウムなどの窒化物などのセラミックスが用いられる。負極集電体としては、金属銅、ニッケル、銅やニッケルメッキしたポリマー材料、ステンレス、炭素などを用いることができる。このうち金属銅は電気抵抗が低く、リチウムドーピングを受けにくく耐久性に優れるため好ましい。また、活物質との密着性向上、両面のイオン導通性確保、含浸操作などの目的で有孔集電体を用いることができる。

【0013】集電体上への均一な活物質層の形成は、正極、負極とも分散媒中に活物質粉末を分散、バインダーを溶解させたスラリーを集電体上に塗布後乾燥して分散

媒を除去し、プレス等の方法で活物質嵩密度を調整する方法があげられる。尚、粉末状の活物質をバインダーが溶解した分散媒中に分散する際には、集電体と活物質間との電気抵抗を低減するため、カーボン、金属などの導電助剤を添加して活物質層の抵抗を低減することが好ましい。

【0014】一方、本発明に用いるセパレータは、イオン伝導度として 10^{-6} S/cm 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} S/cm 以上である。この材料として、一般に多孔質膜材料にイオン導電性の液状媒体を含浸した材料、イオン伝導性ゲル材料、イオン伝導性固体電解質材料を用いることができる。このうち、イオン伝導性ゲル材料は電極との密着性に優れ、電極積層体として一体化の加工を経ても高いイオン伝導度を持つ。このイオン伝導性ゲル材料として、例えばポリマーマトリックスに電解液を保持させたポリマーゲル、イオン透過性セラミックス材料のゲル材料が挙げられる。このうち前者はフレキシブルであり、電極との密着化ができるため好ましい。また、固体電解質材料や多孔質材料の表面にイオン伝導性ゲル材料を積層、含浸させた材料も利用できる。

【0015】本発明ではセパレータ材料にイオン伝導性ゲル材料を用いるが、具体的には、架橋されたポリ弗化ビニリデンや弗化ビニリデン共重合体およびこれらの混合物を含むことが好ましい。さらに他のポリマーとの混合物としても利用できる。この弗化ビニリデン共重合体の例として、弗化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、弗化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体を挙げることができる。その中でポリ弗化ビニリデン、弗化ビニリデン共重合体は電気化学的に安定な領域が広く、高強度であるため電池に利用する場合、加工性、電池性能に優れるため好ましい。このポリマーの構造として、バルク、多孔質構造、発泡体構造、粉末焼結体、粉末圧縮体などの成形体に電解液を含浸した形態、ポリマーと電解液を溶媒や加熱溶融によって均一化した後所定の形状に成形した形態が用いられる。多孔膜構造を用いた場合、電極との積層一体化工程において微多孔構造が閉塞する場合においても、ポリマーが電解液に含浸されてイオン伝導性を発現するため前記のポリオレフィンセパレータでみられたイオン輸送阻害は起こらない。

【0016】さらに、本発明のセパレータは含有されるポリ弗化ビニリデンおよび／または弗化ビニリデン共重合体が架橋されていることが特徴である。この架橋構造によって積層一体化の加工における熱融着で溶融して完全にメルトフローすることを防ぐことができる。また、電池として誤作動により過充電や短絡などを起こした場合、急激な温度上昇を伴う場合においても、電極間短絡を助長することなく発熱暴走を阻止できるという性質を持ち、電池に高い安全性を付与できる。この架橋構造

(5)

7
は、ポリマー成形体に電子線や γ 線などの高エネルギー線照射を行い架橋させる方法、アルカリにより脱HFさせて生成した不飽和結合を用い、不飽和結合どうし、または多官能性架橋剤を共存重合させて架橋させる方法が利用できる。また、架橋構造は、未架橋体が溶解可能な溶剤で未架橋成分を抽出して架橋成分との重量比を求めることによって架橋成分の割合を求めることができる。この架橋成分の全ポリマーマトリックス量に対する割合をゲル分率として表した場合、本発明の電池要素および電池におけるセパレータのマトリックスポリマーのゲル分率は20%以上80%未満である。このゲル分率が20%未満の場合、電極との積層一体化加工時や電池誤作動時においてメルトフローしてしまうので好ましくない。また、ゲル分率が80%を越える場合、短絡は起こらないが、電極とセパレータの密着性が充分でなく一体化が難しいため好ましくない。本発明のポリマーマトリックスに用いた架橋されたポリ弗化ビニリデンおよび/または弗化ビニリデン共重合体のゲル分率は、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドまたはこれをベースとする混合溶剤により求めることができる。

【0017】電解質には、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。このリチウム塩としては、弗化ホウ酸リチウム、弗化磷酸リチウム、過塩素酸リチウム、弗化ヒ素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホンイルイミドリチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウムなどのリチウム塩、これらの混合物、複数の塩を混合した溶融塩が用いられる。この溶融塩の場合、室温で液状のものもあり、必ずしも電解液溶媒が含まれなくても利用可能である。また電解液溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物、 γ -ブチラクトン、プロピオラクトン、酢酸メチルなどのエステル化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル化合物、スルホラン、ホスファゼンなどの化合物などの単体、混合物、前記のポリマーマトリックスの液状オリゴマーやオリゴマーと溶媒の混合物などが用いられる。

【0018】本発明のセパレータは、前記した架橋されたポリ弗化ビニリデンおよび/または弗化ビニリデン共重合体に電解質を溶解させた電解液溶媒を含浸させることで作製するが、さらに、セパレータと電極の積層前に、上記の電解液や電解液にポリマーマトリックス材料を溶解、分散した溶液やスラリー、電解液溶媒を前記の電極活物質表面に塗布、含浸させて電極とセパレータの密着性や電極活物質層のイオン移動を向上させることもできる。また、電極/セパレータ積層後、電解液、電解液に

8
ポリマーマトリックス材料を溶解、分散した溶液、スラリー、電解液溶媒を含浸させることもできる。

【0019】次に、本発明のリチウムイオン二次電池要素の積層・一体化について説明する。本発明のリチウムイオン二次電池要素は、正極、負極、セパレータを正極活物質層と負極活物質層がセパレータの両側に位置する状態で積層・一体化しているものである。この一体化により従来のような一体化されていない積層体に比べ電極間のイオン輸送のためのコンタクトが保持されるために、完全密閉した外装体や外部応力を印加する必要がなくなり、しかも電極を重ね合わせる際のずれによる電極利用効率の低下、短絡防止の効果もある。また、イオン移動媒体を含むセパレータと電極を一体化しているため電解質を溶解した電解液溶媒を注入する必要がなく、液漏れの心配もなくなるため軽量のポリマーシートをパッケージに利用することができる。

【0020】本発明における積層・一体化の方法としては、セパレータを介して正極、負極活物質層が対向するように位置決めした後、平板プレス、ロールまたはベルトによるラミネーションプレスなどで、積層・一体化するが、その時に加熱して電極積層体間を融着させることが好ましい。また電極表面に粘着物を塗布する方法を併用してもよい。

【0021】本発明に用いる電極は、リチウムイオン二次電池要素に電極端子を接続して充放電を行う場合や、電池要素を複数接続して積層し、次いで電極端子と接続する場合には前記式(1)に示す関係が前記式(3)に示す関係であっても構わない。式(3)は電極の集電体がセパレータ、正負極活物質層よりはみ出していることを表しており、はみ出した集電体に電極端子を接続する場合、または電池要素のはみ出した集電体どうしを複数接続した後積層し、次いで電極端子を接続する場合等で、接続強度の向上が達成でき、しかも電池要素を積層した時のコンパクト化も達成することができる。

【0022】活物質層からはみ出した集電体の構造の電極を作成するには、種々の方法があるが、活物質層の一部を帯状に剥離または研削して薄層領域を形成する方法が簡便である。この剥離、研削方法として、電極活物質層が活物質粒子と樹脂バインダーから形成される場合、バインダーに可溶性溶剤で剥離を行なう方法、機械的な研磨、応力により電極層を研削して活物質層を部分的に薄層化することができる。また、活物質層を塗布する時、集電体の一部をマスクして塗布し、その後エッチングする方法、また予め下層に溶出可能な層を形成した後リフトオフする方法などがある。さらに部分塗工法によって電極活物質層を部分的に塗布した電極を用いることもできる。

【0023】次に、リチウムイオン二次電池要素集合体を構成するリチウムイオン二次電池要素の電極表面上の少なくともWの二辺と、Lのはみ出し部のない側の一辺

(6)

9

に沿って帯状の絶縁層（絶縁領域）を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池要素集合体について説明する。この絶縁層は、従来のように絶縁層が電極表面に設置されていない電池要素が積層された電池集合体において電池要素を重ねる際のずれや、電池要素が積層された後の外力によるずれによって他の電池要素と接触しておこる短絡を抑制する効果がある。

【0024】この絶縁層の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ナイロン、ポリカーボネート、ポリイミド、などの絶縁材料が利用でき、層形成後イオンバリア性や電解液成分で膨潤しない性質を持つことが好ましい。これらの絶縁層は貼付、熱融着、塗布、などの方法によって電極表面に形成することができる。

【0025】次にリチウムイオン二次電池集合体について述べる。リチウムイオン二次電池要素は、目的用途により使用電圧を高くしたい場合には直列接続、または持続時間を長くしたい場合には並列に接続したものを積層することができるし、その積層体どうしの接続も可能である。並列に接続した電池要素を積層する場合、積層はリチウムイオン二次電池要素の活物質層からはみ出した集電体部分が正極と負極において互いに逆方向にはみ出したものを、リチウムイオン二次電池要素が正極負極のはみだした集電体部分が、各々同一方向に位置するようにリチウムイオン二次電池要素の正極と正極、負極と負極が対向するように積層し、同極の集電体どうしをまとめて導電接続したものはもっとも短絡が少ないものとなり、コンパクト化が達成できる。さらに、用いる電池要素の電極表面上に絶縁層を形成したものは、より短絡が

少ないものとなる。

【0026】一方、リチウムイオン二次電池要素の正極と負極が対向するように積層した場合は電池要素の間に短絡防止のための絶縁層が必要となる。また、リチウムイオン二次電池要素の活物質層からはみ出した集電体部分が、正極も負極も互いに同方向にはみ出している場合において、はみだした集電体部分を全て同一方向に配置させ、正極と正極、負極と負極が対向するように積層したものの同極の集電体どうしをまとめて導電接続すれば、よりコンパクト化が可能となるが、同極どうしの集電体をまとめて導電接続するためには集電体の加工が必要となる。また、直列に電池要素を接続する場合には、電池要素の正極と負極が互いに対向するように接触させて積み重ねていく構造が最適だが、電極間の導電をより確実にするために集電体を導電接続することも可能である。

【0027】次に、本発明のリチウムイオン二次電池要素の製造方法について説明する。本発明のリチウムイオン二次電池要素は、長尺状の正極、負極およびセパレータを正極活物質層と負極活物質層が対向するように、正

10

極、負極をセパレータの両面に配置して加熱融着し、次いで、刃物で切断して製造するが、その切断部分に帯状に絶縁層（絶縁領域）を形成しその絶縁領域で切断することで、電極が切断する瞬間にひずみを生じることがなくなり、ひずみを持ったまま切断された場合に起こりうる正極と負極の活物質の接触による短絡を防止することができる。

【0028】さらに、セパレータも圧縮破断強度が0.4kgf以上、好ましくは0.45kgf以上、より好ましくは0.48kgf以上のものを用いることが切断時にセパレータの切断部分近傍が破壊されて短絡をおこすことを防止できる。圧縮破断強度が0.4kgfより低い場合は、電極全体が屈曲しやすくなり切断そのものが困難になる。逆に強度が10kgfを越えると短絡防止の効果はあるが切断加工性、電池要素自体の屈曲等の形状自由度が低下する。

【0029】本発明の圧縮破断強度の評価法は以下のように行った。セパレータであるゲル電解質シートを平滑面上に置き、このシートに対して垂直上部から5mm/sの速度で、8mm×0.2mmの細長い押しつけ面を有する押しつけヘッドを押しつける。いずれセパレータは破断するが、この破断が生じた瞬間のセパレータに加わっている荷重を圧縮破断強度とした。

【0030】次に、本発明のリチウムイオン二次電池要素を用いたリチウムイオン電池について説明する。本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池要素またはその集合体から形成され、外部からの保護、防湿の目的で外装体を設け、積層体構造を封止した構造とすることができる。この外装体材料として、ポリマー材料、金属缶、などが用いられる。このうちポリマー材料として、種々ポリマーと金属箔の積層体、ポリマー成形体が用いられる。外部端子と接続するために集電体に導電性材料からなる電極端子を設け、この端子の一部を外装体から引き出し、外部端子と接続するが、集電体の一部を加工して電極端子として用いることも可能である。また、リチウムイオン二次電池要素またはその集合体は、用いる用途によって、折り曲げた構造、捲回した構造となっても本発明で用いる外装体材料はこの形状に対応することが可能である。本発明の電池は、特にリチウムイオン電池に好適であるが、これにとどまらず鉛電池、アルカリ電池、ニッケル水素電池など種々の電池に応用できるため産業上有用である。

【0031】

【発明の実施の形態】以下実施例で本発明を詳細に説明する。

【0032】

【実施例1】平均粒径5 μ mのLiCoO₂を100重量部、バインダーにポリフッ化ビニリデン3重量部およびアセチレンブラック3重量部をN-メチルピロリドンに分散し正極スラリーを調製した。この正極スラリーを

(7)

11

幅300mm、厚み15 μ mのアルミ集電体上に均一に塗工後乾燥し、次いで加熱プレスを行い厚み85 μ mの片面塗工の正極長尺シートを得た。この正極長尺シートを幅55mmに切断し、更にエンドミルにより幅の一端から電極活物質層を幅5mmで長手方向に削除しアルミ集電体をはみ出させた正極長尺シートを得た。次に、平均粒径10 μ mのグラファイト100重量部をスチレン-ブタジエンラテックスの水系エマルジョン（固形分換算で2重量部）に分散し、さらにカルボキシメチルセルロースの水溶液を固形分換算で0.8重量部添加して負極スラリーを調製した。このスラリーを幅300mm、厚み12 μ mの銅集電体上に均一に塗工後乾燥し、次いで加熱プレスを行い厚み87 μ mの片面塗工の負極長尺シートを得た。この負極長尺シートを正極長尺シートと同様に集電体をはみ出させた負極長尺シートとした。集電体を露出させた正極および負極長尺シートそれぞれの電極活物質層を、除去した反対側の辺の裏側（活物質層が未塗布部側の集電体上）の端に沿って幅2mmのカプトンテープを貼り付けた。

【0033】次に、ポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）共重合体（ヘキサフルオロプロピレン含量3重量%、エルファトケム社製カイナール2850）のバルクシート（厚み50 μ m）に電子線照射（照射量10Mrad）を行い架橋処理した後、フロン（HFC-134a）を7重量部含浸後、加熱延伸処理して発泡体シート（発泡倍率4倍、幅52mm、厚み60 μ m）を得た。得られた発泡体シートに電解液（LiBF₄を1.0モル/リットルの濃度でエチレンカーボネートと γ -ブチラクトンの1対2の混合溶媒に溶解したもの）を含浸させ電解液含量75重量%、平均厚み65 μ m、幅52mmの長尺セバレータを得た。このセバレータは、垂直上部から5mm/sの速度で8 \times 0.2mmの細長いヘッドを押しつけ破断強度を測定した結果、2.4kgfだった。

【0034】次に、先に得られた集電体をはみ出した正極長尺電極の活物質層の表面に電解液をロールコーターで30g/m²になるように塗工し、同様に負極にも40g/m²となるように塗工した。この正極および負極長尺電極シートと長尺セバレータをはみ出した正極および負極の集電体が互いに逆方向にはみ出し、セバレータの両面に双方の活物質層が互に対向するように配置して積層し、加熱ロールのラミネータ（ロール温度130 $^{\circ}$ C、ロール速度60mm/min）で積層一体化した。積層後の電極表面の長手方向に垂直に絶縁テープ（幅2mmのカプトンテープ）を28mm間隔（30mmピッチ）で帯状に張り付け、この絶縁テープ部分の中心をカッターで切断して幅60mm、長さ30mmの電池要素を得た。引き続き、12枚の電池要素をはみ出した正極及び負極の集電体 that 各々同一方向に位置し、正極と正極、負極と負極が対向するように重ね合わせ、正極集電

12

体どうしの末端部分および、負極集電体どうしの末端部分を超音波溶接して電池要素集合体を作製した。さらに溶接した正極および負極の集電体にニッケル端子（幅5mm、長さ30mm、厚さ30 μ m）を各々約5mm重なるように2mm角で帯状に3点超音波溶接して幅60mm、長さ30mmで電極積層部分の両脇から各25mmのニッケルシートがはみ出した電池要素集合体を作製した。

【0035】この電池要素集合体を、ポリマーシート（ポリエチレンテレフタレート25 μ m、金属アルミニウムシート12 μ m、ポリプロピレン50 μ mを順次積層したシート）を筒状に加工したパッケージ（幅40mmの片側を幅3mmで加熱ロールした長さ80mmの筒）に装入して電極端子を外部に引き出し、真空引きを行いながら筒の開口部分を幅4mmで加熱シールして電池を作製した。シール後の電池の厚みは3.2mmであった。電極端子を充放電器に接続して充放電試験（225mA定電流、4.2V定電位充電、225mA定電流放電（カットオフ3V））をおこなった結果、初回放電量550mAh、平均電圧3.6V（2.04Wh）であり繰り返し充放電が可能であった。

【0036】

【実施例2】幅500mm、厚み12 μ mの長尺状の表面に粘着テープ（日東電工、N-380、幅10mm、厚み約15 μ m）を長手方向に100mm間隔で3条貼り付けた。この表面に実施例1の負極スラリーを塗工し、未乾燥の状態に粘着テープを剥離した。その後、乾燥、加熱プレスを行い厚み87 μ mの片面塗工の負極長尺シートを作製した。ついで負極長尺シートを幅105mm（片側に5mmの集電体はみ出し部が形成され、幅100mmで負極活物質層が塗工された構造）に切断し、集電体をはみ出した負極長尺シートを得た。次に長尺状の幅300mm、厚み15 μ mのアルミ集電体の表面にも同様に長手方向に100mm間隔で3条粘着テープを貼り付け、実施例1の正極スラリーを塗工し、未乾燥状態で粘着テープを剥離後、乾燥、加熱プレスして厚み85 μ m片面塗工の正極長尺シートを作製した。ついで負極と同様に切断して、幅105mmの集電体をはみ出した正極長尺シートを作製した。続いて、集電体をはみ出させた正極および負極長尺シートのそれぞれの電極活物質層を除去した反対側の辺の裏側（活物質層が形成されていない集電体上）の端に沿って幅2mmのカプトンテープを貼り付けた。また、活物質層が形成されていない面の長手方向に垂直に幅2mmのカプトンテープを98mm間隔（100mmピッチ）で貼り付けた。

【0037】実施例1と同様の手法で電解液を含浸した幅102mmの長尺セバレータを作製し、ついで、実施例1と同様に電極の活物質層の表面に電解液をロールコーターで正極に30g/m²、負極に40g/m²塗工した。次に、この正極および負極長尺電極シートと長尺セ

(8)

13

パレータを正極と負極のはみ出した集電体が互いに逆方向にはみ出し、セパレータの両面に双方の活物質層が互いに対向し、正極と負極の9.8mm間隔で貼り付けた絶縁テープが同位置に重なるように位置合わせを行い、加熱ロールのラミネータ（ロール温度130℃、ロール速度60mm/min）で積層一体化した。次いで、積層体の絶縁テープの中心をカッターで切断して長さ100mm、幅110mmで集電体部分がはみ出した電池要素を得た。次に、この電池要素を実施例1と同様の手法で10枚重ね合わせ、正極集電体どうし、負極集電体どうしを超音波溶接により溶接し電池要素集合体を作製した。さらに、ニッケル端子（幅10mm、長さ25mm、厚さ30μm）を溶接された正極および負極の集電体に各々約5mm重なるように2mm角で帯状に3点超音波溶接して、幅110mm、長さ100mmの電極積層部分の両脇から各25mmのニッケル端子がはみ出した電池要素集合体を得た。

【0038】この電池要素集合体を、実施例1と同様にしてポリマーシートを筒状に加工したパッケージ（幅110mmの片側を幅3mmで加熱シールした長さ120mmの筒）に装入して電極端子を外部に引き出し、真空引きを行いながら筒の開口部分を幅4mmで加熱シールして電池を作製した。シール後の電池の厚さは2.8mmであった。

【0039】電極端子を充放電機に接続して充放電試験（1.68A定電流、4.2V定電位充電、1.68A定電流放電（カットオフ3V））をおこなった結果、初回放電量3350mAh、平均電圧3.7V（12.4Wh）であり繰り返し充放電が可能であった。同様の手法で10個の電池を作製し、充放電した結果、10個とも正常に作動し、初回の平均放電量は3360mAh、充放電（1.68A定電流・4.2V定電圧充電－1.68A定電流放電）を100回繰り返した結果、平均容量は3095mAhであった。

【0040】

【実施例3】平均粒径10μmのニードルコークス100重量部をスチレン－ブタジエンラテックスの水系エマルジョン（固形分換算で2重量部）に分散しカルボキシメチルセルロースの水溶液を固形分換算で0.8重量部添加して負極スラリーを得た。このスラリーを実施例2

14

と同様の手法で銅集電体に塗工後乾燥、プレスして活物質層の厚みが110μmの集電体のはみ出した負極長尺シートを得た。また、実施例1のセパレータに含浸させた電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとγ－ブチラクトンが、1対1対2の混合溶媒にLiBF₄を1.5モル／リットル溶解したものをを用いて圧縮破断強度が0.48kgfのセパレータを得た。用いる負極長尺シートとセパレータが上記したものである以外は実施例2と同様の手法で作製した電池に充放電試験（4.2V定電流（1440mAh）、定電位充電一定電流（1440mAh）放電（カットオフ電圧2.7V））を行った結果、初回放電量2880mAhであった。

【0041】

【比較例1】セパレータに含浸させた電解液がエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが1対1の混合溶媒で、LiBF₄を1.5モル／リットルに溶解したもの（圧縮破断強度は0.24kgf）である以外は実施例2と同様の手法で作製した電池を充電した結果、電圧が4.2Vに収束せず、充電後の電池の電位が時間とともに低下することがわかった。

【0042】

【発明の効果】本発明により、電極利用効率、パッキング効率がよく、短絡率が低い、高安全性、高信頼性に優れた軽量、薄型化が容易なリチウムイオン二次電池を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明リチウムイオン二次電池要素の斜視図。

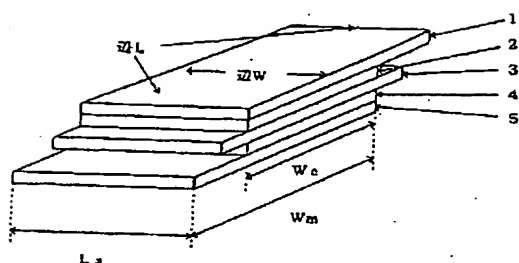
【図2】本発明リチウムイオン二次電池要素の積層体の断面図。

【符号の説明】

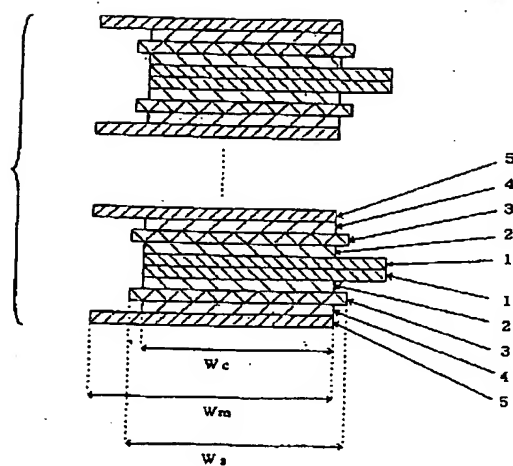
- 1 集電体（負極）
- 2 負極活物質層
- 3 セパレータ
- 4 正極活物質層
- 5 集電体（正極）
- Ws セパレータ長さ
- Wc 正極活物質層長さ
- Wm 集電体長さ
- 40 Ls 集電体長さ

(9)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA04 AA07 BB01 BB04 BB05
 BB08 CC01 CC07 EE01 EE05
 EE08 EE10 HH00 HH06
 5H021 AA06 BB01 BB02 BB04 BB11
 EE10 EE15 HH00 HH03 HH06
 HH10
 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AK05 AK16
 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07
 AL08 AM00 AM01 AM02 AM03
 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ06
 BJ14 BJ15 CJ02 CJ03 CJ04
 CJ05 CJ06 DJ04 DJ05 DJ07
 DJ08 EJ12 HJ04 HJ12

THIS PAGE BLANK (USPTO)